

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-292981

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 11-099540

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO  
FUKUSHIMA HAJIME

## (54) DRY TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dry toner excellent in thermal preservation resistance, low temperature fixability and anti-hot offsetting property as well as in powder flowability and transferability in the case of a small particle diameter.

SOLUTION: This dry toner comprises a toner binder and a colorant and has a Wadell's practical sphericity of 0.90-1.00. The toner binder comprises a high molecular weight resin (A) and a low molecular weight resin (B). The difference (SPA-SPB) between the SP value (SPA) of the resin A and the SP value (SPB) of the resin B is  $\geq 0.1$  and the ratio (MwA/MwB) of the weight average molecular weight (MwA) of the resin A to the weight average molecular weight (MwB) of the resin B is  $\geq 2$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



6 2 0 0 0 0 6 7 0 0 0 0 2 9 2 9 8 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-292981

(P2000-292981A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーム (参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

2 H 0 0 5

9/08

9/09

3 6 1

3 8 1

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-99540

(22) 出願日

平成11年4月7日 (1999.4.7)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA15 AA21 AB03 CA08 DA06

EA03 EA06 EA07 EA10 FB01

(54) 【発明の名称】 乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーの提供。

【解決手段】 トナーバインダーおよび着色剤からなる Wadell の実用球形度が 0.90~1.00 の乾式トナーにおいて、該トナーバインダーが高分子量の樹脂

(A) と低分子量の樹脂 (B) からなり、該 (A) の S P 値 (SPA) と該 (B) の S P 値 (SPB) との差 (SPA-SPB) が 0.1 以上であり、かつ該 (A) の重量平均分子量 (MwA) と該 (B) の重量平均分子量 (MwB) との比 (MwA/MwB) が 2 以上であることを特徴とする乾式トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーバインダーおよび着色剤からなる Wadell の実用球形度が0.90~1.00の乾式トナーにおいて、該トナーバインダーが高分子量の樹脂(A)と低分子量の樹脂(B)からなり、該(A)のSP値(SPA)と該(B)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)が0.1以上であり、かつ該(A)の重量平均分子量(MwA)と該(B)の重量平均分子量(MwB)との比(MwA/MwB)が2以上であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 該樹脂(A)および(B)が縮合系樹脂である請求項1記載の乾式トナー。

【請求項3】 該樹脂(A)および(B)がポリオールとポリカルボン酸との重縮合物からなるポリエステルである請求項2記載の乾式トナー。

【請求項4】 該(A)が構成成分としてアルキレングリコールを含有し、(A)のポリオール成分中のアルキレングリコール含量(AGA)が10モル%以上であり、該(AGA)と(B)のポリオール成分中のアルキレングリコール含量(AGB)の差(AGA-AGB)が10モル%以上である請求項3記載の乾式トナー。

【請求項5】 該(A)と(B)の重量比が5/95~60/40である請求項1~4のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項6】 該トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が35~85℃である請求項1~5のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナーバインダーの測定周波数20Hzにおける貯蔵弾性率が10000dyne/cm<sup>2</sup>となる温度(TG')と粘性が1000ポイズとなる温度(Tη)の差(TG'-Tη)が0℃以上である請求項1~6のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項8】 トナー粒子が、水系媒体中で形成された粒子である請求項1~7のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項9】 着色剤が、シアン、マゼンダ、イエローの染料および/または顔料からなる群から選ばれる着色剤である請求項1~8のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項10】 熱定着用乾式トナーとして用いられる請求項1~9のいずれか記載の乾式トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶解することで定着することが行われてい

る。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶解し熱ロールに融着する問題(ホットオフセット)が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶解せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く(耐ホットオフセット性)、かつ定着温度が低い(低温定着性)トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要であ

る。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要ことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP(オーバーヘッドプロジェクター)用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉碎トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

【0003】上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの(特開昭57-109825号公報)、②ウレタン変性したポリエステルのトナーバインダーとして用いたもの(特公平7-101318号公報)などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの(特開平7-56390号公報)が提案されている。

【0004】さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー(特開平9-43909号公報)、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー(特開平9-34167号公報)が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、①~③に開示

3

されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性では④より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、トナーバインダーおよび着色剤からなるWadellの実用球形度が0.90~1.00の乾式トナーにおいて、該トナバインダーが高分子量の樹脂(A)と低分子量の樹脂(B)からなり、該(A)のSP値(SPA)と該(B)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)が0.1以上であり、かつ該(A)の重量平均分子量(MwA)と該(B)の重量平均分子量(MwB)との比(MwA/MwB)が2以上であることを特徴とする乾式トナーである。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明において、Wadellの実用球形度とは、(粒子の投影面積に等しい円の直径)÷(粒子の投影像に外接する最小円の直径)で表される値であり、トナー粒子を電子顕微鏡観察することで測定できる。Wadellの実用球形度は、通常0.90~1.00、好ましくは0.95~1.00、さらに好ましくは0.98~1.00である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、平均値として上記範囲内であればよい。また、トナーの粒径は、中位径(d50)が通常2~20 $\mu$ m、好ましくは3~10 $\mu$ mである。

【0008】トナーバインダーを構成する高分子量の縮合系樹脂(A)および低分子量の縮合系樹脂(B)としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち

4

好ましいものは、ポリエステル、ポリウレタンおよびエポキシ樹脂であり、特に好ましいものは、ポリエステルである。

【0009】ポリエステルとしては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物などが挙げられる。ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、炭素数2~18のアルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど)；炭素数4~1000のアルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；炭素数5~18の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；炭素数12~23のビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールまたはビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 $\alpha$ -オレフィンオキサイドなど)付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類(特にビスフェノールA)のアルキレンオキサイド付加物(特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサライドの2~3モル付加物)、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコール(特にエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール)との併用である。併用の場合の比率は、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価~8価またはそれ以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。

【0010】ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と

少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、炭素数2~20のアルケレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など)；アルケレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケレンジカルボン酸(特にアジピン酸およびドデセニルコハク酸)および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸(特にイソフタル酸およびテレフタル酸)である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0011】ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシ基[COOH]のモル比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/2、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.3/1~1/1.3である。

【0012】ポリウレタンとしては、ポリオール(1)とポリイソシアネート(3)の重付加物などが挙げられる。ポリオール(1)としては前記のジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)などが挙げられる。ポリイソシアネート(3)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香族脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0013】上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン[ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物]のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)]、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシ

アナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

【0014】上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0015】上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0016】上記芳香族脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などが挙げられる。

【0017】また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物[たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用]が含まれる。

【0018】これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

【0019】ポリウレアとしては、前記のポリイソシアネート(3)とアミン類(b)との反応物などが挙げられる。アミン類(b)としては、ジアミン(b1)、3~6価またはそれ以上のポリアミン(b2)、アミノアルコール(b3)、アミノメルカプタン(b4)、アミノ酸(b5)、およびb1~b5のアミノ基をブロックしたもの(b6)などが挙げられる。ジアミン(b1)としては、炭素数6~23の芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；炭素数5~20の脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシ

7

クロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および炭素数2~18の脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3~6価またはそれ以上のポリアミン(b2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(b3)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはエタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(b4)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはアミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(b5)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはアミノプロピオン酸、アミノカブロン酸などが挙げられる。b1~b5のアミノ基をブロックしたもの(b6)としては、前記b1~b5のアミン類と炭素数3~8のケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(b)のうち好ましいものは、b1(特に4, 4' ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよびエチレンジアミン) およびb1と少量のb2(特にジエチレントリアミン)の混合物である。混合物の比率は、b1とb2のモル比で、通常100/0~100/10、好ましくは100/0~100/5である。

【0020】さらに、必要により反応停止剤を用いてポリウレアの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0021】アミン類(b)の比率は、ポリイソシアネート(3)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(b)中のアミノ基[NHx]のモル比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。アミン類(b)としてb3~b5を用いる場合は、(b)中のアミノ基と水酸基、メルカプト基またはカルボキシル基の合計[YHx]とのモル比[NCO]/[YHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。モル比を上記範囲にすることで、ポリウレアの分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

【0022】ポリアミドとしては、ポリカルボン酸(2)とアミン類(b)の重縮合物などが挙げられる。ポリカルボン酸(2)としては、前記のジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられる。アミン類(b)としては、前記のジアミ

8

ン(b1)、3~6価またはそれ以上のポリアミン(b2)、アミノアルコール(b3)、アミノメルカプタン(b4)、アミノ酸(b5)、およびb1~b5のアミノ基をブロックしたもの(b6)などが挙げられる。

【0023】エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロルヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

【0024】また、本発明において縮合系樹脂(A)または(B)は、その主たる縮合結合とともに少量の他の縮合結合で変性されていてもよい。たとえば、ポリエステルの場合には少量のウレタン結合、ウレア結合、アミド結合で変性されていてもよい。

【0025】(A)のSP値(SPA)と該(B)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)は通常0.1以上であり、好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.3以上である。0.1未満であると相溶性が不十分となり、耐ホットオフセット性が不足する。なお、SP値は公知のFedors法で算出できる。(A)の重量平均分子量(MwA)は、通常1000~50000であり、好ましくは1500~20000、さらに好ましくは2000~20000である。(B)の重量平均分子量(MwB)は、通常5000以上であり、好ましくは6000以上、さらに好ましくは8000以上である。(A)と(B)の重量平均分子量の比(MwA/MwB)は、通常2.0以上、好ましくは2.5以上、さらに好ましくは5.00以上、特に好ましくは8.0以上である。2.0未満であると耐ホットオフセット性が十分でない。

【0026】(A)は、構成成分としてアルキレングリコールを含有することが好ましく、(A)のポリオール成分中のアルキレングリコール含量(AGA)は10モル%以上であり、該(AGA)と(B)のポリオール成分中のアルキレングリコール含量(AGB)の差(AGA-AGB)は10モル%以上であることが好ましい。

【0027】(A)と(B)の重量比は通常5/95~60/40、好ましくは8/92~55/45、さらに好ましくは10/90~50/50、特に好ましくは15/85~40/60である。

【0028】本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(Tg)は通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm<sup>2</sup>となる温度(TG')が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度(Tη)が、通常180℃以下、好ましくは90~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、TG'はTηより高いことが

好ましい。言い換えると  $TG'$  と  $T\eta$  の差 ( $TG' - T\eta$ ) は  $0^\circ\text{C}$  以上が好ましい。さらに好ましくは  $10^\circ\text{C}$  以上であり、特に好ましくは  $20^\circ\text{C}$  以上である。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T\eta$  と  $Tg$  の差は  $100^\circ\text{C}$  以下が好ましい。さらに好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以下であり、特に好ましくは  $80^\circ\text{C}$  以下である。

【0029】本発明の着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンプラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン FB、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2G、ローダミン FB、ローダミン B レーキ、メチルバイオレット B レーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエロー GG、カヤセット YG、オラゾールブラウン B、オイルピンク OP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。着色剤の含有量は通常 2~15 重量%、好ましくは 3~10 重量%である。

【0030】また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールビス-ステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常  $40\sim 160^\circ\text{C}$  であり、好ましくは  $50\sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $60\sim 90^\circ\text{C}$  である。また、ワックスの溶融粘度は、融点より  $20^\circ\text{C}$  高い温度での測定値として、 $5\sim 1000\text{cps}$  が好ましく、さらに好ましくは  $10\sim 100\text{cps}$  である。トナー中のワックスの含有量は通常 0~40 重量%であり、好ましくは 3~30 重量%、特に好ましくは 10~25 重量%である。

【0031】本発明の乾式トナーにおいては、さらに、

荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御剤の含有量は通常 0~5 重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができる。

【0032】本発明の乾式トナーの製法を例示する。ポリエステルは、ポリカルボン酸とポリオールとを、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサライドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150\sim 280^\circ\text{C}$  に加熱し、脱水縮合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。ウレア結合で変性されたポリエステルは以下の方法などで製造できる。ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサライドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150\sim 280^\circ\text{C}$  に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで  $40\sim 140^\circ\text{C}$  にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) を得る。さらに (A) にアミン類 (B) を  $0\sim 140^\circ\text{C}$  にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。(B) を反応させる場合にはケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）などを  $20\sim 100^\circ\text{C}$  で反応させ、アミノ基をブロックさせた後、(A) を反応させてもよい。ウレア結合で変性されていないポリエステル (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で (ii) を製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。ウレタン結合で変性されたポリエステルは以下の方法などで製造できる。ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサライドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150\sim 280^\circ\text{C}$  に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで  $50\sim 140^\circ\text{C}$  にて、これにポリイソシアネート (3) および必要によりポリオールを反応させ、ウレタン結合で



変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレタン結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0033】乾式トナーは以下の①～③の方法などで製造することができる。

①粉砕トナーの球形化

トナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法。

②スプレードライ法

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。

③分散造粒法(例えば 特開平9-15902号公報に記載の方法)

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒(例えば水)に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、球形トナーを得る方法。などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、③分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体で

ある分散造粒法が好ましい。水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末など)および界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど)など公知のものが使用できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、硬化反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0034】本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着して記録材料とされる。

【0035】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0036】

【実施例】実施例および比較例で得られたトナー及びトナーバインダーの性質の測定法を次に示す。

1. ガラス転移点(T<sub>g</sub>)

ASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)。

装置：セイコー電子工業(株)製 DSC20, SSC/580

2. 分子量

THF可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定。

GPCによる分子量測定の方法は以下の通りである。

装置：東洋曹達製 HLC-802A

カラム：TSK GEL GMH6 2本 (東洋曹達製)

測定温度：25℃

試料溶液：0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量：200μl

検出装置：屈折率検出器

なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

3. 貯蔵弾性率(G')、粘性(η)の測定

装置：レオメトリックス社製

RDS-7700II ダイナミックススペクトロメーター

テストフィックスチャー：25mmφコーンプレート

測定周波数：20Hz (125.6rad/sec)

歪率：5%固定

【0037】実施例1

(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導

13

入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行い重量平均分子量12000のイソシアネート基含有プレポリマー(1)を得た。

(ケチミン化合物の製造例) 攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

(縮合系樹脂(B)の製造例) 上記と同様にビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物770部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応して、数平均分子量1900、重量平均分子量4000の縮合系樹脂(B-1)を得た。(B-1)のSP値は11.0であった。

(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー

(1) 15.4部、縮合系樹脂(B-1) 64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンブルー-KRO(山陽色素製)4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1) 2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。トナー

(1)中のトナーバインダー成分のT<sub>g</sub>は55℃、T<sub>η</sub>は126℃、TG'は132℃であった。トナーバインダー中の高分子量の縮合系樹脂(A-1)の数平均分子量は6000、重量平均分子量は64000、SP値は11.3であった。M<sub>w</sub>A/M<sub>w</sub>Bは16であった。(A-1)のSP値と(B-1)のSP値との差(SPA-SPB)は0.3であった。評価結果を表1に示す。

【0038】実施例2

14

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、110℃まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート17部を入れて110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、数平均分子量6500、重量平均分子量72000の高分子量の縮合系樹脂(A-2)を得た。(A-2)のSP値は11.4であった。上記と同様にビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物607部、イソフタル酸217部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、数平均分子量2000、重量平均分子量4200の低分子量の縮合系樹脂(B-2)を得た。(B-2)のSP値は11.0であった。(A-2)200部と(B-2)800部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を単離した。T<sub>g</sub>は55℃、T<sub>η</sub>は128℃、TG'は140℃であった。(A-2)のSP値と(B-2)のSP値との差(SPA-SPB)は0.4であった。M<sub>w</sub>A/M<sub>w</sub>Bは17であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー(2)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81℃、熔融粘度25cps)20部、シアニンブルー-KRO(山陽色素製)4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(2)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.96であった。評価結果を表1に示す。

【0039】実施例3

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、テレフタル酸42部、エチレングリコール34部を入れ、加圧下、240℃で5時間反応した。次いでビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物276部、ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物79部、テレフタル酸173部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230

15

℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応し、数平均分子量8000、重量平均分子量350000の高分子量の縮合系樹脂(A-3)を得た。(A-3)のSP値は11.8であった。(A-3)200部と(B-2)800部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(3)を単離した。 $T_g$ は53℃、 $T_\eta$ は123℃、 $T_{G'}$ は136℃であった。(A-3)のSP値と(B-2)のSP値との差(SPA-SPB)は0.8であった。 $M_wA/M_wB$ は8.3であった。

(トナーの作成) トナーバインダー(2)を用いる以外は実施例1と同様にして、本発明のトナー(2)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.97であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0040】比較例1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレン

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	GLOSS	HOT
実施例1	0.38	20%	130℃	180℃
実施例2	0.37	19%	150℃	230℃以上
実施例3	0.37	20%	130℃	180℃
比較例1	0.35	21%	150℃	160℃

#### 【0042】【評価方法】

##### ①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

##### ②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

##### ③光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1; キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

16

オキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、数平均分子量3700、重量平均分子量8000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)の $T_g$ は57℃、 $T_\eta$ は136℃、 $T_{G'}$ は133℃であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、シアニンプルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、粒径d50が6μmの比較トナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

##### ④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0043】

【発明の効果】本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。

1. 粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
2. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**